

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

15

(11)Publication number : **08-041218**

(43)Date of publication of application : **13.02.1996**

(51)Int.CI.

C08J 5/18
C08J 5/18
C08J 7/00
C08K 3/10
C08K 3/32
C08L 3/02
C08L 29/04
C08L 33/02

(21)Application number : 06-194944

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.07.1994

(72)Inventor : SATO TOMOAKI

OBA HIROYUKI

TANAKA HIDEAKI

HASEGAWA TOMOHISA

(54) GAS-BARRIER FILM AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the gas barrier film comprising the mixture of a polycarboxylic acid with polyvinyl alcohol or a saccharide such as starch and remarkably improved in oxygen gas barrier property and water resistance.

CONSTITUTION: The gas barrier film comprises a film formed from a mixture comprising a polycarboxylic acid and polyvinyl alcohol or a saccharide in a weight ratio of 95:5 to 25:75 and further containing a monovalent metal salt or a hypophosphite salt and has water resistance and an oxygen gas permeation coefficient of $\leq 2.5 \times 10^{-4} \text{ml (STP)} \text{ cm/m}^2 \cdot \text{n.atm [Pa]}$ under conditions comprising a temperature of 30C and a relative humidity of 80%. The method for producing the gas barrier film having water resistance comprises thermally treating the film formed from the mixture at a temperature of $\geq 100^\circ \text{ C}$ (373K).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **11.07.1996**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] **2886457**

[Date of registration] **12.02.1999**

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-41218

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int. C.I. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J	5/18	C E Y		
		C E V		
	7/00	3 0 1		
C 08 K	3/10			
	3/32			

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-194944

(22) 出願日 平成6年(1994)7月27日

(71) 出願人 000001100
吳羽化学工業株式会社
東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号
(72) 発明者 佐藤 智明
茨城県石岡市南台3丁目12番5号
(72) 発明者 大場 弘行
茨城県新治郡千代田町稻吉東3丁目6番13号
(72) 発明者 田中 英明
茨城県新治郡玉里村大字上玉里21-138
(72) 発明者 長谷川 智久
茨城県新治郡玉里村大字上玉里21-138
(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】ガスバリヤー性フィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ポリカルボン酸とポリビニルアルコールまたは澱粉などの糖類との混合物からなるフィルムであって、高湿度条件下での酸素ガスバリヤー性と耐水性が顕著に改善されたガスバリヤー性フィルムを提供すること。

【構成】 ポリカルボン酸とポリビニルアルコールまたは糖類とを重量比95:5~25:75の割合で含有し、さらに一価金属塩または次亜リン酸塩を含有する混合物から形成されたフィルムであって、温度30℃、相対湿度80%の条件下で測定した酸素ガス透過係数が $2.5 \times 10^{-4} \text{ ml (S T P) cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ {Pa}以下で、かつ、耐水性を有することを特徴とするガスバリヤー性フィルム。前記混合物から形成されたフィルムを100℃(373K)以上の温度で熱処理することを特徴とする耐水性を有するガスバリヤー性フィルムの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリカルボン酸と(B) ポリビニルアルコールまたは糖類とを重量比95:5~25:75の割合で含有し、さらに(C) 一価金属塩を(A) 成分と(B) 成分の合計量に対して 1×10^{-5} ~ 2×10^{-3} mol/gの範囲内で含有する混合物から形成されたフィルムであって、温度30℃、相対湿度80%の条件下で測定した酸素ガス透過係数が 2.5×10^{-4} cm³(STP) cm/m²·h·atm{Pa}以下で、かつ、耐水性を有することを特徴とするガスバリヤー性フィルム。

【請求項2】 (A) ポリカルボン酸と(B) ポリビニルアルコールまたは糖類とを重量比95:5~25:75の割合で含有し、さらに(D) 次亜リン酸塩を(A) 成分と(B) 成分の合計量に対して 1×10^{-5} ~ 3×10^{-3} mol/gの範囲内で含有する混合物から形成されたフィルムであって、温度30℃、相対湿度80%の条件下で測定した酸素ガス透過係数が 2.5×10^{-4} cm³(STP) cm/m²·h·atm{Pa}以下で、かつ、耐水性を有することを特徴とするガスバリヤー性フィルム。

【請求項3】 (A) ポリカルボン酸と(B) ポリビニルアルコールまたは糖類とを重量比95:5~25:75の割合で含有し、さらに(C) 一価金属塩を(A) 成分と(B) 成分の合計量に対して 1×10^{-5} ~ 2×10^{-3} mol/gの範囲内で含有する混合物からフィルムを形成し、該フィルムを100℃(373K)以上の温度で熱処理することを特徴とする耐水性を有するガスバリヤー性フィルムの製造方法。

【請求項4】 (A) ポリカルボン酸と(B) ポリビニルアルコールまたは糖類とを重量比95:5~25:75の割合で含有し、さらに(D) 次亜リン酸塩を(A) 成分と(B) 成分の合計量に対して 1×10^{-5} ~ 3×10^{-3} mol/gの範囲内で含有する混合物からフィルムを形成し、該フィルムを100℃(373K)以上の温度で熱処理することを特徴とする耐水性を有するガスバリヤー性フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ガスバリヤー性フィルムに関し、さらに詳しくは、ポリ(メタ)アクリル酸などのポリカルボン酸と、ポリビニルアルコールまたは澱粉などの糖類とを含有する混合物から形成された耐水性で酸素ガスバリヤー性に優れたフィルム、及びその製造方法に関する。本発明のガスバリヤー性フィルムは、耐水性(水及び沸騰水に不溶性)、耐油性、及び酸素ガスバリヤー性に優れたフィルムであるため、それ単独で、あるいは他のプラスチックフィルム等との積層体として、食品、医薬品、日常雑貨などの包装分野で好適に使用できる。

【0002】

【従来の技術】 包装材料には、一般に、内容物の品質劣化を防ぐ機能が要求されるが、特に、内容物が変質、腐敗し易い食品包装の分野では、酸素ガスバリヤー性などのガスバリヤー性に優れていることが求められている。従来、包装材料において、酸素ガスバリヤー性を付与するために、例えば、ポリビニルアルコール(PVA)、エチレン・酢酸ビニル共重合体の部分けん化物(EVOH)、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)などのフィルムが、それぞれ単独で、あるいは各種フィルムと複合して用いられている。

【0003】 これらのガスバリヤー性フィルムには、それぞれ長所と共に短所もあり、各々改良が進められている。例えば、PVAフィルムは、乾燥状態での酸素ガスバリヤー性に優れているが、高湿度条件下では、吸湿により酸素ガスバリヤー性が著しく低下し、しかも水や沸騰水に溶解するという欠点を有している。このため、PVAフィルムを熱処理したり、二軸延伸することにより結晶性を高めたり、あるいは多層構造のラミネートフィルムにすることにより、酸素ガスバリヤー性の湿度依存性の改良が図られている。しかしながら、従来の方法では、PVAフィルムの吸湿による酸素ガスバリヤー性の低下や耐水性に対する改良効果は、いまだ不充分である。また、PVDCフィルムは、PVAフィルムやEVOHフィルムのような酸素ガスバリヤー性の湿度依存性はないものの、焼却時に塩素ガスを発生するため、環境汚染の問題点が指摘されている。

【0004】 ところで、ポリ(メタ)アクリル酸またはその部分中和物は、水溶性の高分子であり、その親水性を活かして、吸水材料、増粘剤、凝集剤、分散剤、紙や繊維の処理剤等として産業上広く使用されている。ポリ(メタ)アクリル酸またはその部分中和物は、その溶液から流延法(キャスト法)によって容易に製膜が可能であり、得られたフィルムの乾燥条件下における酸素ガスバリヤー性は、非常に優れている。しかしながら、このフィルムは、親水性が強いため、高湿度条件下では、その酸素ガスバリヤー性が著しく損なわれ、しかも水溶性である。したがって、このフィルムは、多量の水分を含有する食品の包装材料には適さない。

【0005】 一方、多糖類に属する澱粉類のフィルムは、耐油性や酸素ガスバリヤー性に優れているが、機械的強度や耐水性に劣るという欠点を有している。澱粉類は、主として植物から得られる天然多糖類であり、グルコースが α (1-4)結合により直鎖状に繋がったアミロースと、短いアミロースが α (1-6)結合を介して分岐状に結合した高分子量のアミロベクチンとの混合物である。澱粉類には、生澱粉のほか、分離精製アミロースなどの物理的変性澱粉、酸、加熱、酵素等によって加水分解して冷水溶解性を高めた変性澱粉、エステル化、エーテル化等の化学修飾を施した変性澱粉、アクリルア

ミド、アクリル酸、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどのモノマーをグラフト重合して得られるグラフト変性澱粉などさまざまな加工澱粉がある。これら加工澱粉は、ボリ(メタ)アクリル酸またはその部分中和物と同様に、極めて親水性の高い高分子であり、産業上も食品工業をはじめ、その親水性を活かして、吸水材料、増粘剤、凝集剤、分散剤、紙や繊維の処理剤等として広く使用されている。しかし、澱粉類は、親水性が強いため、高湿度条件下では、酸素ガスバリヤー性が著しく損なわれる。そのため、澱粉類のフィルムは、多量の水分を含有する食品の包装材料には適さない。

【0006】本発明者は、ボリ(メタ)アクリル酸またはその部分中和物とPVAとの混合物からフィルムを作成し、得られたフィルムを熱処理することにより、酸素ガスバリヤー性に優れた耐水性フィルムの得られることを見いだした(特願平5-31404号、特願平5-262958号)。また、本発明者らは、ボリ(メタ)アクリル酸またはその部分中和物と澱粉類との混合物からフィルムを作成し、得られたフィルムを熱処理することにより、酸素ガスバリヤー性に優れた耐水性フィルムが得られることを見いだした(特願平5-285739号)。これらのフィルムは、原料成分がいずれも親水性であるにもかかわらず、高湿度条件下での酸素ガスバリヤー性に優れると共に、水及び沸騰水に不溶性の耐水性フィルムとして得ることができる。

【0007】これらの酸素ガスバリヤー性に優れた耐水性フィルムは、各種熱可塑性フィルムと積層することにより積層体を得ることができる(特願平6-23735号、特願平6-23736号、特願平6-83881号)。しかし、これらの酸素ガスバリヤー性に優れた耐水性フィルムの中には、使用成分の種類や各成分の混合割合等によっては、高湿度条件下での酸素ガスバリヤー性や耐水性がやや不充分なものがあり、さらなる改善が求められていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ボリカルボン酸と、PVAまたは澱粉などの糖類との混合物からなるフィルムであって、高湿度条件下での酸素ガスバリヤー性と耐水性が顕著に改善されたガスバリヤー性フィルムを提供することにある。本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を進めた結果、ボリカルボン酸と、PVAまたは糖類との混合物に、さらに一価金属塩または次亜リン酸塩を特定の範囲内で添加した混合物から形成されたフィルムを熱処理することにより、乾燥状態や低湿度条件下での酸素ガスバリヤー性に優れ、しかも高湿度条件下での酸素ガスバリヤー性が顕著に優れ、耐水性(水及び沸騰水に不溶性)も向上したガスバリヤー性フィルムが得られることを見いだした。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、以下の1~4の発明が提供される。

1. (A) ボリカルボン酸と(B) ポリビニルアルコールまたは糖類とを重量比9.5:5~2.5:7.5の割合で含有し、さらに(C) 一価金属塩を(A) 成分と(B) 成分の合計量に対して $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ の範囲内で含有する混合物から形成されたフィルムであって、温度30℃、相対湿度80%の条件下で測定した酸素ガス透過係数が $2.5 \times 10^{-4} \text{ ml (STP) cm/m^2 \cdot h \cdot atm (Pa)}$ 以下で、かつ、耐水性を有することを特徴とするガスバリヤー性フィルム。

2. (A) ボリカルボン酸と(B) ポリビニルアルコールまたは糖類とを重量比9.5:5~2.5:7.5の割合で含有し、さらに(D) 次亜リン酸塩を(A) 成分と(B) 成分の合計量に対して $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ の範囲内で含有する混合物から形成されたフィルムであって、温度30℃、相対湿度80%の条件下で測定した酸素ガス透過係数が $2.5 \times 10^{-4} \text{ ml (STP) cm/m^2 \cdot h \cdot atm (Pa)}$ 以下で、かつ、耐水性を有することを特徴とするガスバリヤー性フィルム。

3. (A) ボリカルボン酸と(B) ポリビニルアルコールまたは糖類とを重量比9.5:5~2.5:7.5の割合で含有し、さらに(C) 一価金属塩を(A) 成分と(B) 成分の合計量に対して $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ の範囲内で含有する混合物からフィルムを形成し、該フィルムを100℃(373K)以上の温度で熱処理することを特徴とする耐水性を有するガスバリヤー性フィルムの製造方法。

4. (A) ボリカルボン酸と(B) ポリビニルアルコールまたは糖類とを重量比9.5:5~2.5:7.5の割合で含有し、さらに(D) 次亜リン酸塩を(A) 成分と(B) 成分の合計量に対して $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ の範囲内で含有する混合物からフィルムを形成し、該フィルムを100℃(373K)以上の温度で熱処理することを特徴とする耐水性を有するガスバリヤー性フィルムの製造方法。

【0013】以下、本発明について詳述する。

40 ボリカルボン酸とその部分中和物

本発明で使用するボリカルボン酸は、分子中に少なくとも2個のカルボキシル基を含有するポリマーであって、具体的には、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸-メタクリル酸共重合体、ポリマレイン酸、あるいはこれらの2種以上の混合物などである。アクリル酸またはメタクリル酸のホモポリマーと両者のコポリマーが好ましく、これらの中では、アクリル酸のホモポリマーとアクリル酸が優位量となるメタクリル酸とのコポリマーが、酸素ガスバリヤー性の点で、特に、好適なものである。ボリカルボン酸の数平均分子量は、特に限定さ

れないが、2,000～250,000の範囲が好ましい。

【0014】本発明で使用するポリカルボン酸には、分子中のカルボキシル基を、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム（アンモニア水を含む）などのアルカリで部分的に中和して、カルボン酸塩としたポリカルボン酸の部分中和物も含まれる。このような部分中和物は、通常、ポリカルボン酸の水溶液にアルカリを添加し、反応させることにより所望の中和度とすることができる。ポリカルボン酸の部分中和物を使用する場合には、本発明が目的とする耐水性や酸素ガスバリヤー性の範囲内で中和度を適宜選択することができ、おおよそ、0%を越え10%以下の範囲、好ましくは0%を越え5%以下の範囲の中和度が好適である。なお、中和度は、下記の式により求めることができる。

$$\text{中和度} = (A/B) \times 100 (\%)$$

A：部分中和されたポリカルボン酸1g中の中和されたカルボキシル基のモル数である。

B：部分中和する前のポリカルボン酸1g中のカルボキシル基のモル数である。

【0015】ポリビニルアルコール(P.V.A.)

本発明で使用するPVAは、けん化度が通常95%以上、好ましくは98%以上であり、平均重合度が通常300～2,500、好ましくは300～1,500である。

【0016】糖類

本発明では、糖類（糖質類ともいう）として、单糖類、オリゴ糖類、及び多糖類を使用する。これらの糖類には、糖アルコールや各種置換体・誘導体なども含まれる。これらの糖類は、水溶性のものが好ましい。

【0017】<单糖類>单糖類とは、糖類のうちで加水分解によってそれ以上簡単な分子にならない基本物質で、オリゴ糖類や多糖類の構成単位となるものである。单糖類は、通常、一般式 $C_nH_{2n}O_n$ で表されるが、そのうち、炭素数(n)が2、3、4、5、6、7、8、9及び10であるものを、それぞれジオース、トリオース、テトロース、ペントース、ヘキソース、ヘプトース、オクトース、ノノース、及びデコースと呼ぶ。单糖類は、アルデヒド基を持つものをアルドース、ケトン基を持つものをケトースと分類する。n=3以上のものは、不齊炭素原子を持ち、不齊炭素の数に応じて立体異性体が多数あり得るが、天然に知られているものはその一部である。天然に存在するものは、ペントースとヘキソースが多い。本発明で使用する单糖類としては、n=5以上の鎖式多価アルコールのアルデヒドであるアルドースが、天然に多量に存在するために好ましい。このような单糖類としては、例えば、グルコース、マンノース、ガラクトース、キシロースなどが挙げられるが、その中でも、グルコースとガラクトースがより好ましい。单糖類は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合

わせて使用することができる。

【0018】<糖アルコール>糖アルコールとは、アルドースまたはケトースを還元して得られるポリヒドロキシアルカンである。本発明で使用する糖アルコールとしては、鎖式多価アルコールが好ましい。このような糖アルコールは、一般式 $C_nH_{2n+1}O_n$ で表すことができる。nが3、4、5、6、7、8、9及び10の場合、それぞれトリトール、テトリトール、ベンチトール、ヘキシトール、ヘプチトール、オクチトール、ノニトール、及びデシトールと呼ぶ。それぞれの糖アルコールには、不齊炭素原子の数に応じて立体異性体が多数存在する。本発明では、n=3～6の糖アルコールを用いることが好ましい。糖アルコールの具体例としては、ソルビトール、マンニトール、ズルシトール、キシリトール、エリトリトール、グリセリンなどを挙げることができる。糖アルコールは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0019】<オリゴ糖類>2個以上10個ぐらいまでの单糖がグリコシド結合によって結ばれた構造をもつものをオリゴ糖（少糖）という。单糖の数によって、二糖、三糖、四糖、五糖などに分類される。具体例としては、スクロース、ラクトース、トレハロース、セロビオース、マルトース、ラフィノース、スタキオースなどが挙げられる。また、これらのオリゴ糖の末端をアルコール化したもの（末端アルコール化オリゴ糖）も使用できる。

【0020】<多糖類>多糖類とは、单糖類がポリグリコシル化した高分子化合物（重合度10以上）の総称であり、構成糖の種類が1種の場合をホモ多糖（ホモグリカン）、2種以上のものをヘテロ多糖（ヘテログリカン）という。多糖類は、動物・植物・微生物界に、貯蔵多糖（澱粉類など）、構造多糖（セルロースなど）、機能多糖（ヘパリンなど）として広く存在する。天然多糖類は、主にアルドヘキソース及びアルドベントースを構成単位とし、それらが、グリコシド結合で直鎖状、分岐状または環状に繋がった高分子化合物である。アルドベントース及びアルドヘキソースは、C₁位のアルデヒドとC₆位のアルコールとの間で、分子内ヘミアセタール結合によりピラノース環と呼ばれる6員環構造を形成する。天然多糖類分子中のアルドヘキソース及びアルドベントースは、主にこのピラノース環構造をとっている。天然多糖類の構成単位であるアルドヘキソース及びアルドベントースには、中性单糖の他、中性单糖の硫酸エステル、りん酸エステル、その他有機酸エステルやメチルエーテル、第一アルコール基だけをカルボキシル基に酸化したウロン酸、アルドヘキソースのC₂位の水酸基がアミノ基に置換されたヘキソサミンやその誘導体としてN-アセチルヘキソサミン、C₃位とC₆位の水酸基間でエーテルを形成した3,6無水化アルドヘキソース等が含まれる。

【0021】天然多糖類は、動植物界に広く分布し、植物中には、高等植物や海藻類の細胞壁構成成分及び細胞壁構成に関与しないもの、微生物類の細胞構成成分として存在する。高等植物や海藻類の細胞壁構成に関与しないものとしては、細胞液に含まれる粘質物や澱粉等の貯蔵物質がある。動物中では、グリコーゲン等の貯蔵物質やヘパリンやコンドロイチン硫酸等の粘液の構成成分として存在する。天然多糖類をその構成成分によって分類すると、中性多糖、酸性多糖、塩基性多糖に分類される。中性多糖には、ホモ多糖としてマンナンやグルカンがある。また、ヘテロ多糖としては、ヘキソースのみからなるものがコンニャクやガララン等に含まれており、ペントースのみからなるものがキシランやアラボキシラン等に含まれている。一方、ヘキソースとペントースを含むものとしては、タマリンドやナシカズラ等が知られている。酸性多糖としては、ウロン酸のみを含むもの、ガラツロン酸と中性糖を含むものとしてトロロアオイやベクチン等が、グルクロン酸と中性糖を含むものとしてカミツレ、クサスギカズラ等があり、その他に中性糖の硫酸エストル、りん酸エストル、有機酸エストル、メチルエーテルや3, 6無水物を含む酸性多糖がある。塩基性多糖としては、グルコサミンやガラクトサミンを構成単糖として含むものがある。

【0022】本発明で使用する多糖類には、これら天然多糖類の他に、これらの多糖類を有機酸や無機酸、さらにはそれらの多糖類の加水分解酵素を触媒として、固相、液相または固液混合相にて、必要に応じて熱を加えることにより、加水分解して得られたもの、天然多糖類及びそれらに前述の加水分解処理をほどこしたものに、さらに加工処理を加えたものも含まれる。天然多糖類やそれらの加水分解物に対する加工処理としては、以下のようないわゆる多糖類改変法が例示される。

①無機酸や有機酸によるエストル化処理やアリルエーテル化、メチルエーテル化、カルボキシメチルエーテル化等のエーテル化処理。

②カチオン化処理：例えば、天然多糖類やそれらの加水分解物と、2-ジエチルアミノエチルクロライドや2, 3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドとを反応させる方法が挙げられる。

③架橋処理：例えば、ホルムアルデヒド、エピクロルヒドリン、りん酸、アクリレイン等を用いて架橋する方法が挙げられる。

④グラフト化処理：例えば、天然多糖類やそれらの加水分解物に、各種モノマーをグラフト重合させる方法が挙げられる。モノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、t-ブチルビニルエーテル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエストル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエストル、(メタ)アクリル酸エトキシアリルエストル、(メタ)アクリル酸メトキシポリエチ

レングリコールエストル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシー3-クロロプロピルエストル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエストル、メタクリル酸グリシジルエストル、アクリロニトリル、ステレン、無水マレイン酸、イタコン酸等が挙げられる。

【0023】これら天然多糖類及びその加水分解生成物ならびにそれらの加工処理生成物の中でも、水に可溶なものが好ましい。また、水に可溶な天然多糖類及びその加水分解生成物ならびにそれらの加工処理生成物の中でも、その構成単糖がグルコースであるホモ多糖類がより好ましい。グルコースのホモ多糖類としては、例えば澱粉類、セルロース類、デキストラン、ブルラン、水溶性のキチン類、キトサン類等がある。本発明では、前記天然多糖類及びその加水分解生成物ならびにそれらの加工処理生成物の代わりに、それらの糖アルコールを用いることができる。ここでいう天然多糖類及びその加水分解生成物ならびにそれらの加工処理生成物の糖アルコールとは、それらの還元性末端のC₁位のカルボニル基を還元してアルコールにしたものという。それ以外にも、本発明では、糖の分子鎖が環状につながったシクロデキストリン等の糖類も用いることができる。本発明で使用する多糖類は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0024】<澱粉類>澱粉類は、前記多糖類に含まれるが、本発明で使用される澱粉類について、以下により詳細に説明する。本発明で使用する澱粉類としては、小麦澱粉、トウモロコシ澱粉、モチトウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉、米澱粉、甘藷澱粉、サゴ澱粉などの生澱粉(未変性澱粉)のほか、各種の加工澱粉がある。加工澱粉としては、例えば、①アルファー化澱粉、分離精製アミロース、分離精製アミロベクチン、湿熱処理澱粉などの物理的変性澱粉、②加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロースなどの酵素変性澱粉、③酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉、ジアルdehyd澱粉などの化学変性澱粉、④エストル化澱粉(酢酸エストル化澱粉、こはく酸エストル化澱粉、硝酸エストル化澱粉、りん酸エストル化澱粉、尿素りん酸エストル化澱粉、キサントゲン酸エストル化澱粉、アセト酢酸エストル化澱粉等)、エーテル化澱粉(アリルエーテル化澱粉、メチルエーテル化澱粉、カルボキシメチルエーテル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、ヒドロキシプロピルエーテル化澱粉等)、カチオン化澱粉(澱粉と2-ジエチルアミノエチルクロライドとの反応物、澱粉と2, 3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドとの反応物等)、架橋澱粉(ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピクロルヒドリン架橋澱粉、りん酸架橋澱粉、アクリレイン架橋澱粉等)などの化学変性澱粉、⑤各種澱粉類にモノマーをグラフト重合したグラフト化澱粉(モノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、t-ブチルビニルエーテル、(メタ)

40 ヒドロキシエチルエーテル化澱粉等)、カチオン化澱粉(澱粉と2-ジエチルアミノエチルクロライドとの反応物、澱粉と2, 3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドとの反応物等)、架橋澱粉(ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピクロルヒドリン架橋澱粉、りん酸架橋澱粉、アクリレイン架橋澱粉等)などの化学変性澱粉、⑥各種澱粉類にモノマーをグラフト重合したグラフト化澱粉(モノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、t-ブチルビニルエーテル、(メタ)

タ) アクリルアミド、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸アルキルエステル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、(メタ) アクリル酸エトキシリカルキルエステル、(メタ) アクリル酸メトキシポリエチレングリコールエステル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシー3-クロロプロピルエステル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、メタクリル酸グリシジルエステル、アクリロニトリル、スチレン、無水マレイン酸、イタコン酸等がある。] などが挙げられる。これらの澱粉類の中でも、水に可溶性の加工澱粉が好ましい。澱粉類は、含水物であってもよい。また、これらの澱粉類は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0025】一価金属塩

本発明で使用する一価金属塩としては、水に可溶な無機酸の金属塩及び有機酸の金属塩であれば特に限定はされない。金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属を挙げることができる。一価金属塩の具体例としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化ナトリウム、亜リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、次亜硫酸ナトリウム、ボリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウムが挙げられる。

【0026】次亜リン酸塩

本発明で使用する次亜リン酸塩としては、陰イオンが次亜リン酸からなる水に可溶な金属塩であれば特に限定はされない。金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、カルシウムなどのアルカリ土類金属などが挙げられる。次亜リン酸塩の好ましい例としては、次亜リン酸ナトリウム及び次亜リン酸カルシウムが挙げられる。なお、次亜リン酸塩が次亜リン酸ナトリウムのような一価金属塩である場合には、前記一価金属塩と重複するが、一価金属塩の中でも次亜リン酸塩は、幅広い添加割合で耐水性フィルムに顕著な酸素ガスバリアー性を付与することができ、その意味で、選択性を有している。また、次亜リン酸塩の場合には、一価金属塩に限定されず、次亜リン酸カルシウムなどの二価金属塩であっても、耐水性フィルムに顕著な酸素ガスバリアー性を付与することができる。

【0027】各成分の混合割合

(A) ポリカルボン酸と、(B) PVAまたは糖類との混合割合(A:B)は、重量比で95:5~25:75、好ましくは90:10~40:60、より好ましくは75:25~50:50である。この混合割合が上記範囲外であると、充分な酸素ガスバリアー性を発現することが困難である。一価金属塩は、(A)成分と(B)成分の合計量に対して、 $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ mol/g の範囲内で添加する。一価金属塩の添加量が上記範囲外である場合には、少な過ぎても、あるいは多過ぎて

も、充分な酸素ガスバリアー性の改善効果が得られない。一価金属塩の添加量は、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ mol/g の範囲内である。次亜リン酸塩は、(A)成分と(B)成分の合計量に対して、 $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-3}$ mol/g の範囲内で添加する。次亜リン酸塩の添加量が上記範囲外である場合には、少な過ぎても、あるいは多過ぎても、充分な酸素ガスバリアー性の改善効果が得られない。次亜リン酸塩の添加量は、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ mol/g 、より好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 1.4 \times 10^{-3}$ mol/g の範囲内である。本発明の上記範囲内の混合物からなるフィルムは、熱処理により、水や沸騰水に不溶性の耐水性フィルムとなる。

【0028】ガスバリアー性フィルム及びその製造方法
本発明では、(A)ポリカルボン酸と、(B)PVAまたは糖類とを含有し、さらに(C)一価金属塩または(D)次亜リン酸塩を含有せしめた混合物からフィルムを形成し、該フィルムを100°C (373K) 以上の温度で熱処理することにより、温度30°C、相対湿度80%の条件下で測定した酸素ガス透過係数が 2.5×10^{-4} ml (STP) cm/m² · h · atm {Pa} 以下で、かつ、耐水性を有するガスバリアー性フィルムを製造する。

【0029】ポリカルボン酸と、PVAまたは糖類との混合物
本発明では、相溶性に優れており、任意の混合割合において、例えば、水溶液にした場合に、均一な混合溶液が得られる。一価金属塩及び次亜リン酸塩も水溶性である。これらの混合物から耐水性フィルムを作成するには、一般に、混合物の水溶液をガラス板やプラスチックフィルムなどの支持体上に流延し、乾燥して皮膜を形成させる方法(溶液流延法)、あるいは混合物の高濃度の水溶溶液をエキストルーダーにより吐出圧力をかけながら乾燥する方法(押出法)などがある。これらの製膜法の中でも、特に溶液流延法は、透明性に優れた乾燥皮膜を容易に得ることができるために好ましい。なお、本発明において、溶液流延法とは、コーティングによる塗布法をも包含する。

【0030】前記各成分の水溶液を調製する方法
本発明では、各成分を水に溶解させる方法、各成分の水溶液を混合する方法、他の成分の存在下に(A)アクリル酸モノマー、(B)マレイン酸モノマーを重合させる方法、他の成分の存在下に(A)アクリル酸モノマー、(B)マレイン酸モノマーを重合させた後、アルカリで中和する方法など任意の方法が採用できる。水以外の溶剤を用いて混合物の溶液を調製してもよい。溶液流延法では、固形分濃度は、通常、1~30重量%程度とする。水溶液を調製する場合、所望によりアルコールなどの水以外の溶剤や柔軟剤、熱安定剤等を適宜添加してもよい。

【0031】各成分の混合物溶液からフィルムを作成するには、混合物溶液を、例えば、エアーナイフコータ

ー、キスロールコーティングバー、メタリングバーコーター、グラビアロールコーティング、リバースロールコーティング、ディップコーティング、ダイコーティングなどの装置、あるいは、それらを組み合わせた装置を用いて、支持体上に、所望の厚さにコーティングし、次いで、アーチドライヤー、ストレートバスドライヤー、タワードライヤー、ドラムドライヤーなどの装置、あるいは、それらを組み合わせた装置を用いて、熱風の吹き付けや赤外線照射などにより水分を蒸発させて乾燥させ、皮膜を形成させる。しかる後、乾燥皮膜を熱処理する。

【0032】耐水性フィルムの厚みは、使用目的に応じて適宜定めることができるが、通常、0.1~500μm、好ましくは0.5~100μm、より好ましくは0.5~50μmである。他のプラスチックフィルム等と積層して用いる場合などは、0.1~15μm、さらには0.5~5μm程度の厚みでも優れた酸素ガスバリヤー性を得ることができる。支持体(基材)としては、特に限定されないが、前記乾燥皮膜の熱処理条件に耐える程度の耐熱性を有するものが好ましい。このような支持体としては、ガラス板などの無機材料の板状体があるが、連続的にフィルムを生産したり、あるいは積層体としたりするには、耐熱性の高分子フィルムが好ましい。

【0033】耐熱性の高分子フィルムとしては、ビカット軟化点が、通常、100~380℃、好ましくは150~380℃、より好ましくは180~380℃であるものが望ましい。このような耐熱性の高分子フィルムとしては、例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン6·66共重合体、ナイロン6·12共重合体などのポリアミド、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリカーボネート、ポリ4-メチルベンゼンテニ-1、ポリフェニレンサルファイド、ポリプロピレンなどの高分子材料から形成されたフィルムを挙げることができる。これらの高分子フィルムは、未延伸フィルムまたは延伸フィルムであり、シート状物をも包含する。

【0034】これらの中でも、特に、ポリアミド、PET、PENなどから形成されたビカット軟化点が180℃以上の耐熱性フィルムが好ましい。なお、ビカット軟化点は、JIS K-7206により測定することができる。これら耐熱性フィルムの厚みは、特に限定されないが、耐水性フィルムと積層して使用する場合には、強度及び柔軟性などの観点から、通常、5~1000μm、好ましくは10~100μm、より好ましくは10~30μm程度とすることが好ましい。

【0035】ポリカルボン酸と、PVAまたは糖類との混合物から酸素ガスバリヤー性に優れた耐水性フィルムを形成するには、混合物溶液から支持体上に製膜した後、乾燥皮膜の熱処理を行うことが必要である。この熱処理は、100℃(373K)以上、好ましくは100

~350℃(373~623K)の温度で行う。一般に、熱処理温度が低い程、熱処理に長時間要し、熱処理温度が高くなるほど、熱処理時間は短くてよい。熱処理法としては、特に限定されず、例えば、オープン(加熱炉)などの乾熱雰囲気下での熱処理法、熱ロールと接触させる熱処理法などが挙げられる。

【0036】<熱処理条件1>(B)成分として糖類を用いた混合物から製膜した後、乾燥皮膜を、乾熱雰囲気下に、以下の関係式(a)及び(b)で規定する熱処理温度と熱処理時間の関係を満足する条件下で熱処理を行うと、フィルム厚3μm、温度30℃、相対湿度(RH)80%での酸素透過度が20ml(STP)/m²·day·atm{Pa}以下の耐水性フィルムを得ることができる。

$$(a) \log t \geq -0.0500 \times T + 23.2$$

$$(b) 373 \leq T \leq 623$$

(式中、tは熱処理時間(分)で、Tは、熱処理温度(K)である。)

この場合、30℃、80%RHの条件下で測定した耐水性フィルムの酸素ガス透過係数は、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ ml (STP) cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm} \{ \text{Pa} \}$ 以下となり、しかも該耐水性フィルムは、水及び沸騰水に対して不溶性である。

【0037】フィルム厚3μm、温度30℃、80%RHでの酸素透過度が10ml(STP)/m²·day·atm{Pa}以下の耐水性フィルムを得るには、上記(a)式にかえて下記の関係式(c)を満足させる条件で熱処理すればよい。ただし、Tは、上記関係式

(b)を満足するものとする。

$$(c) \log t \geq -0.0586 \times T + 27.4$$

この場合、30℃、80%RHの条件下で測定した耐水性フィルムの酸素ガス透過係数は、 $1.25 \times 10^{-4} \text{ ml (STP) cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm} \{ \text{Pa} \}$ 以下となる。

【0038】フィルム厚3μm、30℃、80%RHでの酸素透過度が1ml(STP)/m²·day·atm{Pa}以下の耐水性フィルムを得るには、上記(a)式にかえて下記の関係式(d)を満足させる条件で熱処理すればよい。ただし、Tは、上記関係式(b)を満足するものとする。

$$(d) \log t \geq -0.0873 \times T + 41.4$$

この場合、30℃、80%RHの条件下で測定した耐水性フィルムの酸素ガス透過係数は、 $1.25 \times 10^{-5} \text{ ml (STP) cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm} \{ \text{Pa} \}$ 以下となる。

【0039】<熱処理条件2>(B)成分としてPVAを用いた混合物から製膜した後、乾燥皮膜を、乾熱雰囲気下に、以下の関係式(1)及び(2)で規定する熱処理温度と熱処理時間の関係を満足する条件下で熱処理を行うと、フィルム厚3μm、30℃、80%RHでの酸

素透過度が $20\text{ ml (STP)}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ {Pa}以下の耐水性フィルムを得ることができる。

$$(1) \log t \geq -0.0410 \times T + 19.1$$

$$(2) 373 \leq T \leq 623$$

(式中、tは熱処理時間(分)で、Tは、熱処理温度(K)である。)

この場合、30°C、80%RHの条件下で測定した耐水性フィルムの酸素ガス透過係数は、 $2.5 \times 10^{-4}\text{ ml (STP) cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ {Pa}以下となり、しかも該耐水性フィルムは、水及び沸騰水に対して不溶性である。

【0040】(B)成分としてPVAを用いた混合物から製膜した後、乾燥皮膜を乾熱雰囲気下に熱処理して、フィルム厚3μm、温度30°C、80%RHでの酸素透過度が $10\text{ ml (STP)}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ {Pa}以下の耐水性フィルムを得るには、上記(1)式にかえて下記の関係式(3)を満足させる条件で熱処理すればよい。ただし、Tは、上記関係式(2)を満足するものとする。

$$(3) \log t \geq -0.0498 \times T + 23.2$$

この場合、30°C、80%RHの条件下で測定した耐水性フィルムの酸素ガス透過係数は、 $1.25 \times 10^{-4}\text{ ml (STP) cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ {Pa}以下となる。

【0041】(B)成分としてPVAを用いた混合物から製膜した後、乾燥皮膜を乾熱雰囲気下に熱処理して、フィルム厚3μm、温度30°C、80%RHでの酸素透過度が $1\text{ ml (STP)}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ {Pa}以下の耐水性フィルムを得るには、上記(1)式にかえて下記の関係式(4)を満足させる条件で熱処理すればよい。ただし、Tは、上記関係式(2)を満足するものとする。

$$(4) \log t \geq -0.0790 \times T + 36.9$$

この場合、30°C、80%RHの条件下で測定した耐水性フィルムの酸素ガス透過係数は、 $1.25 \times 10^{-5}\text{ ml (STP) cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ {Pa}以下となる。

【0042】<熱処理条件3>乾燥皮膜を熱ロールと接触させて熱処理する場合、乾熱雰囲気下における場合と比較して、より短時間で効率よく熱処理を行うことができる。熱ロールを使用して熱処理を行う場合、本発明者らの検討結果によれば、(A)、(B)、及び(C)または(D)成分を含む混合物の溶液から製膜した後、乾燥皮膜を下記の関係式①及び②を満足する条件で熱処理することにより、フィルム厚3μm、温度30°C、80%RHでの酸素透過度が $20\text{ ml (STP)}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ {Pa}以下、即ち、酸素ガス透過係数が $2.5 \times 10^{-4}\text{ ml (STP) cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ {Pa}以下の水及び沸騰水に不溶性の耐水性フィルムを得ることができる。

$$\textcircled{1} \log t \geq -0.0253 \times T + 11.2$$

$$\textcircled{2} 373 \leq T \leq 623$$

(式中、tは熱処理時間(分)で、Tは、熱処理温度(K)である。)

【0043】フィルム厚3μm、温度30°C、80%RHでの酸素透過度が $10\text{ ml (STP)}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ {Pa}以下、即ち、酸素ガス透過係数が $1.25 \times 10^{-4}\text{ ml (STP) cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ {Pa}以下の耐水性フィルムを得るには、上記①式に

かえて下記の関係式③を満足させる条件で熱処理すればよい。ただし、Tは、上記関係式②を満足するものとする。

$$\textcircled{3} \log t \geq -0.0344 \times T + 15.9$$

【0044】フィルム厚3μm、温度30°C、80%RHでの酸素透過度が $1\text{ ml (STP)}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ {Pa}以下、即ち、酸素ガス透過係数が $1.25 \times 10^{-5}\text{ ml (STP) cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ {Pa}以下の耐水性フィルムを得るには、上記①式にかえて下記の関係式④を満足させる条件で熱処理すればよ

い。ただし、Tは、上記関係式②を満足するものとする。

$$\textcircled{4} \log t \geq -0.0643 \times T + 31.6$$

【0045】前記乾熱雰囲気下での熱処理、及び熱ロールを用いる熱処理のいずれの場合も、熱処理温度Tは、373K(100°C)～623K(350°C)の範囲で行う。熱処理温度が低い場合には、所望の酸素ガスバリアー性を得るのに長時間の熱処理時間を必要とし、逆に、熱処理時間が長い場合には、短時間の熱処理時間で所望の酸素ガスバリアー性を有する耐水性フィルムを得ることができる。ただし、熱処理温度が高すぎると、フィルムの分解や変色のおそれがある。好ましい熱処理温度は、433K(160°C)～523K(250°C)である。

【0046】熱処理時間の下限は、酸素ガス透過係数が $2.5 \times 10^{-4}\text{ ml (STP) cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ {Pa}以下、好ましくは $1.25 \times 10^{-4}\text{ ml (STP) cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ {Pa}以下、より好ましくは $1.25 \times 10^{-5}\text{ ml (STP) cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ {Pa}以下の耐水性フィルムが得られる時間とするが、熱処理時間の上限は、フィルムの熱分解や変色等が生じない範囲内とする。

【0047】乾熱雰囲気下における熱処理条件は、好ましくは160～250°Cで、4時間～1分間、より好ましくは180～250°Cで、2時間～1分間、最も好ましくは200～250°Cで、30～1分間である。熱ロールなどの加熱体との接触下における熱処理条件は、好ましくは160～250°Cで、180～3秒間、より好ましくは180～250°Cで、120～3秒間、最も好ましくは200～250°Cで、60～3秒間である。生産性の観点からは、前記好ましい熱処理条件の範囲内に

おいて、比較的高温の熱処理温度で、短時間の熱処理時間を採用することが好ましい。

【0048】このような熱処理を行うことにより、前記(A)、(B)、及び(C)または(D)の混合物から形成されたフィルムであって、酸素ガスバリヤー性に優れた耐水性フィルムを得ることができる。本発明の耐水性フィルムは、熱処理されたPVA単体フィルムよりもはるかに優れた酸素ガスバリヤー性を有し、しかも水や沸騰水に対して不溶性である。(C)一価金属塩または(D)次亜リン酸塩は、酸素ガスバリヤー性及び耐水性の改善に有効である。

【0049】積層体

本発明の酸素ガスバリヤー性を有する耐水性フィルムは、強度、水蒸気バリヤー性、シール性などを付与するために、その他の高分子フィルムと組み合わせて積層体にことができる。例えば、強度を付与するためには、ナイロン6、ナイロン6·6、ナイロン6·12などのフィルムと積層することが好ましい。この場合、前記支持体として使用した耐熱性を有する高分子フィルムを、本発明の耐水性フィルムと積層した状態で使用することができる。

【0050】水蒸気バリヤー性を付与するためには、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンと積層することが好ましい。また、包装材料として用いる場合、シール性の付与は特に重要であり、本発明の耐水性フィルムをシール性を有するフィルムと積層することが好ましい。シール性を有するフィルムとしては、特に限定されないが、高温シールが可能な場合は、結晶融点、あるいはビカット軟化点が200℃以下のものが好ましい。シール方法としては、ヒートシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール等公知の方法を用いることができる。一般にはヒートシール、高周波シールが好んで用いられるが、ヒートシールが可能なシーラント層としては、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・アクリル酸塩共重合体などのポリオレフィンや共重合ポリアミドが好ましい。

【0051】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、物性の測定法は、次のとおりである。

<酸素透過度>ASTM D-3985に従い、Modern Control社製の酸素透過試験器OX-T RAN 2/20型を用い、30℃、80%RHの条件で測定した。具体的には、支持体(基材)のPETフィルム及び耐水性フィルム(熱処理フィルム)が形成され

た積層体の酸素透過度(30℃、80%RH)を測定し、以下の計算式により耐水性フィルムの酸素透過度を算出した。

$$1/P_{\text{total}} = 1/P_{\text{film}} + 1/P_{\text{PET}}$$

P_{total} : 積層体の酸素透過度

P_{film} : 耐水性フィルムの酸素透過度

P_{PET} : 基材のPETの酸素透過度

<耐水性>沸騰水(95℃)に10分間、フィルムを浸漬させ、溶解するか否かを観察した。

10 【0052】【実施例1、比較例1~2】ポリアクリル酸(PAA)として、和光純薬工業(株)製のポリアクリル酸(30℃で8,000~12,000センチボイズ、数平均分子量150,000)の2.5重量%水溶液を用い、水で希釈して1.5重量%水溶液を調製した。澱粉として、和光純薬工業(株)製の可溶性澱粉(馬鈴薯澱粉を酸により加水分解し、水溶性にしたもの)を用い、この1.5重量%水溶液を調製した。また、金属塩として、次亜リン酸ナトリウムを用いた。PAA水溶液と可溶性澱粉水溶液を表1の実施例1及び比較例1~2に示すような種々の重量比(固形分比)になるように混合し、混合物の水溶液(1.5重量%)を調製した。この水溶液には、前記固形分1gに対して、次亜リン酸ナトリウムとして和光純薬工業(株)製の次亜リン酸ナトリウム一水和物を、 $1.31 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の割合で添加した。

20 【0053】これらの水溶液を、厚み2.5μmの延伸PETフィルム上に、卓上コーティング機(RK Print-Coat Instruments社製K303 PROOFER)を用い、マイヤーバーで枚葉でコーティングし、次いで、ドライヤーを用いて水分を蒸発させ、厚み3μmの乾燥皮膜を有するコーティングフィルムを得た。この乾燥皮膜が形成されたPETフィルムを厚紙にビニルテープで固定し、ギヤーオーブン中、473K(200℃)で15分間熱処理した。得られた耐水性フィルムの30℃、80%RHでの酸素透過度を測定し、その結果を表1に示す。なお、実施例1の耐水性フィルムは沸騰水に不溶であった。

30 【0054】【実施例2、比較例3】実施例1と同じPAAと可溶性澱粉を用い、PAAと可溶性澱粉との重量比が70:30である系に、種々の量比の次亜リン酸ナトリウムを添加し、実施例1と同様にして、各混合物のコーティングフィルム(厚み3μm)を作成し、オーブン中、473K(200℃)で15分間熱処理した後、30℃、80%RHでの酸素透過度を測定した。結果を表1に示す。なお、実施例2のフィルムは沸騰水に不溶であった。

【0055】

【表1】

	配合割合				酸素透過度 (ml(STP)/m ² · day·atm[Pa])	
	PAA (重量%)	澱粉 (重量%)	金属塩			
			種類	添加量(モル/g)		
比較例1	20	80	次亜リン酸ナトリウム	1.31×10^{-5}	187	
実施例1	40	60	次亜リン酸ナトリウム	1.31×10^{-5}	10	
	60	40	次亜リン酸ナトリウム	1.31×10^{-5}	0.6	
	70	30	次亜リン酸ナトリウム	1.31×10^{-5}	0.1	
	80	20	次亜リン酸ナトリウム	1.31×10^{-5}	1.6	
比較例2	97	3	次亜リン酸ナトリウム	1.31×10^{-5}	110	
実施例2	70	30	次亜リン酸ナトリウム	3.29×10^{-4}	1.3	
	70	30	次亜リン酸ナトリウム	6.57×10^{-4}	0.5	
	70	30	次亜リン酸ナトリウム	1.31×10^{-5}	0.1	
	70	30	次亜リン酸ナトリウム	1.95×10^{-5}	1.4	
比較例3	70	30	次亜リン酸ナトリウム	3.67×10^{-5}	89	

【0056】 [実施例3] 実施例1と同じPAAと可溶性澱粉を用い、PAAと可溶性澱粉との重量比が70:30である系に、次亜リン酸ナトリウムを 9.84×10^{-4} mol/gの割合で添加し混合物の水溶液を調製した。得られた混合物水溶液を、3本リバースを用いて、延伸PETフィルム上にコーティングして、ロール状コーティングフィルム(厚み1..5μm)を作成した。次いで、コーティングフィルムを熱ロールにて、表2に示したとおり、種々の加熱温度、及び熱処理時間(熱ロール接触時間)で熱処理を行った後、30℃、80%RHでの酸素透過度を測定した。結果を表2に示す。フィルムは、いずれも沸騰水に不溶であった。

【0057】

【表2】

	熱処理条件		酸素透過度 (ml(STP)/m ² · day·atm[Pa])
	温度 (℃)	熱ロール接触 時間(秒)	
実施例3	200	37	6.0
	210	37	2.5
	220	37	0.5
	230	37	0.5
	230	12	0.9
	230	9	1.3
	230	7	1.2

【0058】 [実施例4] 実施例1と同じPAAと可溶性澱粉を用い、PAAと可溶性澱粉との重量比が70:30である系に、種々の量比の次亜リン酸カルシウムを添加し、実施例1と同様にして、各混合物のコーティングフィルム(厚み3μm)を作成し、オープン中、473K(200℃)で15分間熱処理した後、30℃、80%RHでの酸素透過度を測定した。結果を表3に示す。

す。フィルムは、いずれも沸騰水に不溶であった。

【0059】 [実施例5、比較例4] 実施例1と同じPAAと可溶性澱粉を用い、PAAと可溶性澱粉との重量比が70:30である系に、種々の量比の塩化リチウムを添加し、実施例1と同様にして、各混合物のコーティングフィルム(厚み3μm)を作成し、オープン中、473K(200℃)で15分間熱処理した後、30℃、80%RHでの酸素透過度を測定した。結果を表3に示す。なお、実施例5のフィルムは、沸騰水に不溶であった。

【0060】 [実施例6] 実施例1と同じPAAと可溶性澱粉を用い、PAAと可溶性澱粉との重量比が70:30である系に、種々の量比の酢酸ナトリウムを添加し、実施例1と同様にして、各混合物のコーティングフィルム(厚み3μm)を作成し、オープン中、473K(200℃)で15分間熱処理した後、30℃、80%RHでの酸素透過度を測定した。結果を表3に示す。フィルムは、いずれも沸騰水に不溶であった。

【0061】 [比較例5] 実施例1と同じPAAと可溶性澱粉を用い、PAAと可溶性澱粉との重量比が70:30である混合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてコーティングフィルム(厚み3μm)を作成し、オープン中、473K(200℃)で15分間熱処理した後、30℃、80%RHでの酸素透過度を測定した。結果を表3に示す。

【0062】 [比較例6] 実施例1と同じPAAと可溶性澱粉を用い、PAAと可溶性澱粉との重量比が70:30である系に、塩化銅を 5.18×10^{-4} mol/gの割合で添加し、実施例1と同様にして、混合物のコーティングフィルム(厚み3μm)を作成し、オープン中、473K(200℃)で15分間熱処理した後、30℃、80%RHでの酸素透過度を測定した。結果を表3に示す。

【0063】 [比較例7] 実施例1と同じPAAと可溶性澱粉を用い、PAAと可溶性澱粉との重量比が70:30である系に、種々の量比の塩化マグネシウムを添加し、実施例1と同様にして、各混合物のコーティングフィルム（厚み3μm）を作成し、オープン中、473K*で15分間熱処理した後、30℃、80%RHでの酸素透過度を測定した。結果を表3に示す。

【0064】
【表3】

	配合割合				酸素透過度 (ml(STP)/m ² ·day·atm(Pa))	
	PAA (重量%)	澱粉 (重量%)	金属塩			
			種類	添加量(mol/g)		
実施例4	70	30	次亜リン酸カルシウム	4.10×10^{-4}	7.4	
	70	30	次亜リン酸カルシウム	8.16×10^{-4}	0.7	
	70	30	次亜リン酸カルシウム	1.02×10^{-3}	0.2	
	70	30	次亜リン酸カルシウム	1.45×10^{-3}	4.8	
実施例5	70	30	塩化リチウム	8.24×10^{-4}	5.2	
	70	30	塩化リチウム	1.64×10^{-3}	18	
比較例4	70	30	塩化リチウム	2.20×10^{-3}	800	
実施例6	70	30	酢酸ナトリウム	5.82×10^{-4}	2.9	
	70	30	酢酸ナトリウム	1.16×10^{-3}	0.9	
	70	30	酢酸ナトリウム	1.74×10^{-3}	15	
比較例5	70	30	—	—	25	
比較例6	70	30	塩化銅	5.18×10^{-4}	409	
比較例7	70	30	塩化マグネシウム	7.32×10^{-4}	1480	
	70	30	塩化マグネシウム	1.46×10^{-3}	963	

【0065】 [実施例7] PAAとして、実施例1で調製した和光純薬工業(株)製のポリアクリル酸の15重量%水溶液を用いた。PVAとして、クラレ(株)製ボリビニルアルコール ポバール105(けん化度98.5%、重合度500)を用いた。PAAとPVAとの重量比が70:30である混合物の水溶液(濃度15重量%)に、次亜リン酸ナトリウムを $1.31 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ の割合で添加し、得られた混合物の水溶液を用いて、実施例1と同様にしてコーティングフィルム(厚み3μm)を作成し、オープン中、473K(200℃)で15分間熱処理した後、30℃、80%RHでの酸素※

※透過度を測定した。その結果、酸素透過度は、0.2ml(STP)/m²·day·atm(Pa)であった。なお、フィルムは、沸騰水に不溶であった。

30 【0066】

【発明の効果】本発明によれば、高湿度条件下でも酸素ガスバリヤー性に優れた耐水性のガスバリヤー性フィルムが提供される。本発明のガスバリヤー性フィルムは、単独で、あるいは各種高分子フィルム等との積層体として、食品、医薬品、日常雑貨品等の包装材料として好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 3/02	L A V			
29/04	L G T			
33/02	L H R			

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成9年(1997)5月13日

【公開番号】特開平8-41218

【公開日】平成8年(1996)2月13日

【年通号数】公開特許公報8-413

【出願番号】特願平6-194944

【国際特許分類第6版】

C08J 5/18 CEY

CEV

7/00 301

C08K 3/10

3/32

C08L 3/02 LAV

29/04 LGT

33/02 LHR

【F I】

C08J 5/18 CEY 9267-4F

CEV 9267-4F

7/00 301 7310-4F

C08K 3/10

3/32

C08L 3/02 LAV 9362-4J

29/04 LGT 9166-4J

33/02 LHR 7824-4J

【手続補正書】

【提出日】平成8年7月11日

【手続補正】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】4. (A) ポリカルボン酸と(B) ポリビニルアルコールまたは糖類とを重量比95:5~25:75の割合で含有し、さらに(D) 次亜リン酸塩を(A) 成分と(B) 成分の合計量に対して 1×10^{-5} ~

$3 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ の範囲内で含有する混合物からフィルムを形成し、該フィルムを100°C (373K) 以上の温度で熱処理することを特徴とする耐水性を有するガスバリアー性フィルムの製造方法。なお、(Pa)は、従来単位の [ml (S T P) · cm/m² · h · atm] または [ml (S T P) / m² · h · atm] を、[mol · m/m² · s · Pa] または [mol/m² · s · Pa] に換算可能などを示す符号であり、JIS-Z1707にその標記例がある。